

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ФОТОАКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Применение лазерной фотоакустической спектроскопии для диагностики и контроля качества продуктов питания, наряду с традиционными методами, находит в последнее время широкое применение. Связано это с высокой точностью определения различных теплофизических параметров пространственно неоднородных сред, к которым в своем большинстве относятся пищевые продукты. В данной работе представлен критический обзор методов газомикрофонной регистрации фотоакустического сигнала, применимых для исследования неоднородных сред, включая пищевые продукты.

The use of laser photoacoustic spectroscopy for the diagnosis and quality control of products, including traditional methods, is widely used. This is due to the high accuracy of determining the various thermophysical parameters of spatially inhomogeneous media. This paper presents a critical overview of the gas microphone methods of recording a photoacoustic signal, applicable to the study of heterogeneous media, including food.

Ключевые слова: фотоакустическая спектроскопия; контроль качества продуктов питания; неоднородные среды.

Key words: photoacoustic spectroscopy; food quality control; heterogeneous media.

Поиск новых простых и недорогих способов определения основных характеристик различных материалов привел к применению фотоакустических (ФА) методов в товароведении. Высокая чувствительность фотоакустических методов способствует использованию их для изучения неоднородных сред и композиционных материалов, включая и низкоразмерные структуры, в широком спектральном диапазоне. Фотоакустический метод перекрывает диапазон по коэффициенту поглощения от 10^{-10} см^{-1} для слабо поглощающих образцов до 10^6 см^{-1} для сред с сильным поглощением.

Фотоакустический метод основан на следующем принципе: в исследуемом материале под действием модулированного излучения возникают тепловые колебания, совпадающие с частотой модуляции возбуждающего пучка. Периодические изменения энергии распространяются через среду в виде звуковой волны, которая характеризуется тремя параметрами: скоростью звука в данном материале, частотой модуляции и амплитудой, которая соответствует количеству поглощенной и перешедшей в теплоту энергии. Для измерения величины результирующего акустического сигнала можно использовать микрофон или пьезоэлектрический датчик.

В 1973 г. Алан Розенцвейг впервые провел эксперименты по исследованию конденсированных сред, используя фотоакустический эффект. Применяя в своих исследованиях некогерентные источники света, он показал возможность изучения спектров поглощения непрозрачных твердых тел [1]. Кроме того, Алан Розенцвейг и Алан Гершо разработали теоретическую модель фотоакустического метода [2].

Дж. Михаэльс в 1961 г. провел эксперименты по лазерному возбуждению звука в твердых телах. В статье он рассмотрел как теоретические, так и экспериментальные аспекты возникновения фотоакустического сигнала. В 1963 г. Р. Вайт в работе сделал первую теоретическую оценку фотоакустического сигнала, возникающего под действием лазерного излучения [3; 4].

Рассмотрим далее известные к началу выполнения настоящей работы методы обнаружения, регистрации и анализа фотоакустического сигнала.

Методика регистрации энергии, поглощаемой образом под действием некогерентных источников излучения, была разработана [1; 5–8]. Регистрация фотоакустического сигнала с помощью данного метода была теоретически обоснована в 1976 г. Однако эта модель обладала рядом недостатков. Самым существенным минусом построенной в работе теории являлось то, что модель не описывала экспериментальные результаты, полученные при низких частотах и частотах, близких к резонансным [2].

В 1978 и 1981 гг. Макдональд и Уэтсел в своих работах предложили модель «составного поршня», описывающую процесс генерации ФА сигнала в ячейке, схематически изображенную на рисунке 1 [9; 10].

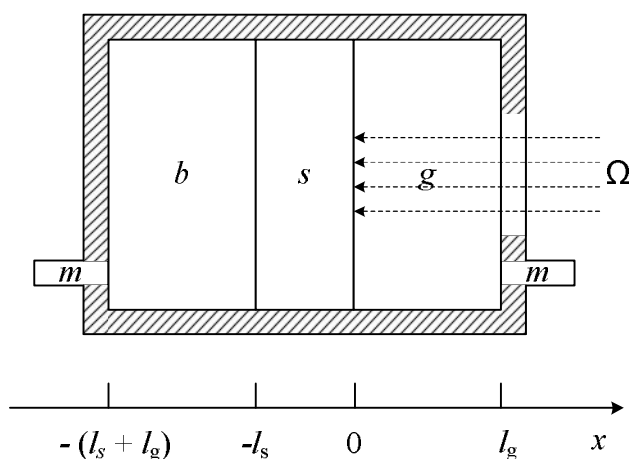


Рисунок 1 – Модель фотоакустической ячейки, предложенная Макдональдом и Уэтселом:
 b и g – камеры, заполненные воздухом; s – исследуемый образец; m – микрофоны;
 Ω – модулированное оптическое излучение

Данная ячейка представляет собой акустические камеры b и g разделенные между собой исследуемым образцом s . Таким образом, исследуемый материал играет роль подвижной перегородки между акустическими резонаторами b и g .

Процесс возбуждения акустического сигнала происходит вследствие поглощения образцом s оптического излучения с частотой модуляции Ω . В результате поглощения происходит нагревание исследуемого материала и выделение тепла с последующей термодиффузией в соседние слои.

Сконцентрированное на границе s и g температурное возмущение приводит к возникновению термоупругих возмущений, которые, в свою очередь, вызывают механическое смещение и сжатие слоя s . Сигнал, регистрируемый микрофоном в камере g , учитывает смещение образца, а также эффект отражения тепловых волн, возбуждаемых в слое s . Автором работы А. В. Фокиным указано ограничение на применение модели составного поршня, согласно которому смещение слоя s мало по сравнению с его сжимаемостью. Таким образом, регистрируемый в камере b фотоакустический отклик учитывает только смещение исследуемого слоя s , но не учитывает сжатие [11].

Авторами статьи метод фотоакустической спектроскопии (ФАС) используется в качестве средства измерения толщины оптически прозрачных тонких пленок, нанесенных на непрозрачную подложку с низким коэффициентом отражения [12]. В рамках предложенной модели продемонстрирована возможность использования газомикрофонного метода в качестве средства для количественного определения коэффициента пропускания тонких пленок. В анализируемой работе построена теория, в которой (в отличие от спектроскопии отражения) учитывается интерференция электромагнитных волн в системе, состоящей из прозрачной тонкой пленки и поглощающей подложки.

В работе Опсала и Розенцвейга рассмотрена термически неоднородная система. Подход к моделированию такой среды заключается в представлении неоднородного образца в виде поднородных слоев с теплопроводностями k_i и толщинами d_i ($i = 1, n$), как показано на рисунке 2.

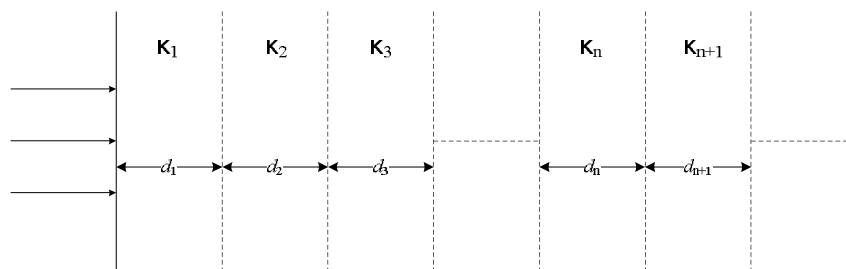


Рисунок 2 – Модель многослойной среды, описанная в работе Опсала и Розенцвейга

Примечание – Источник [13].

Термические свойства каждого слоя соответствуют усредненным по толщине d тепловым свойствам исследуемого материала. В результате решения одномерной задачи с учетом граничных условий, заключающихся в непрерывности температуры и потока тепла на границах раздела слоев, определена температура в каждой точке полубесконечного упругого тела. Далее в цитируемой работе методом функции Грина решено уравнение, сформулированное для определения упругого отклика в произвольной точке исследуемого материала. При этом упругие свойства всей системы считались постоянными. Данная теория применена также при расчете фотоакустического отклика при регистрации газомикрофонным методом от двухслойного образца. При моделировании данной двухслойной системы предполагалось, что второй слой гораздо толще, чем первый, и его ширина гораздо больше расстояния, чем длина распространения тепловых волн. Показано, что если передняя поверхность жестко зафиксирована, величина фотоакустического отклика зависит от теплопроводности образца как целого, и, следовательно, никакой информации о втором слое не несет. Если же верхняя граница свободна, величина термоупругого сигнала намного меньше, но данный результирующий отклик содержит информацию о втором слое. Рассмотрены также два предельных случая для коротких ($d/\mu < 1$, где μ – тепловая длина диффузии) и длинных тепловых ($d/\mu > 1$) волн. При этом показано, что в результате измерения амплитуды и фазы короткой тепловой волны возможно однозначное определение толщины слоя d и коэффициента теплопроводности k_2 , что невозможно на основе измерения параметров длинной тепловой волны.

Следует отметить, что для модели, построенной с учетом предположения о том, что исследуемый материал имеет неоднородные тепловые, но однородные упругие свойства, при любой заданной частоте модуляции неизвестны только две величины – толщина и коэффициент теплопроводности. Данные параметры могут быть вычислены на основе результатов измерений величин амплитуды и фазы ФА отклика, либо путем определения амплитуд термоупругих сигналов и температуры поверхностного слоя образца. Если требуется извлечь информацию о большем числе параметров, то необходимо использовать большее количество частот. Для более точного определения толщины слоя, должны быть измерены отклики тепловых волн на нескольких частотах. Кроме того, однозначные определения толщин слоев и коэффициентов теплопроводности могут быть получены при частотах, для которых длина термодиффузии короче толщины образца.

Обобщенное выражение для амплитуды фотоакустического сигнала, возникающего в многослойном материале, было получено в работе Х. Ху, К. Ванга и К. Ху. В модели, построенной этими авторами, учтены тепловые и оптические свойства образца, а также его геометрические параметры. Кроме того, учитываются тепловые сопротивления на границах слоев исследуемого материала.

На рисунке 3 представлена типичная схема фотоакустического устройства, рассматриваемого в работе Х. Ху, К. Ванга и К. Ху. Лазерное излучение, формируемое источником 1, направляется на образец 6, установленный в нижней части ФА ячейки 4. Периодическое изменение температуры в камере вызывает периодическое изменение давления, находящегося в ней газа, которое может быть зафиксировано в качестве акустического сигнала. Изменение давления газа может быть вызвано также механическими вибрациями поверхности, причиной которых является тепловое расширение. Звуковой сигнал фиксируется микрофоном 7 и передается на синхронизирующий усилитель 8, посредством которого измеряется амплитуда и фаза акустического сигнала на частоте модуляции.

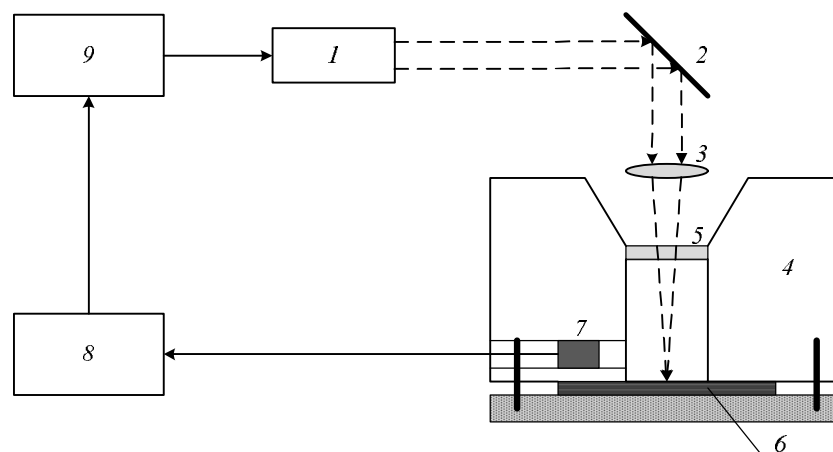


Рисунок 3 – **Схема фотоакустического устройства:** 1 – источник лазерного излучения; 2 – зеркало; 3 – линза; 4 – фотоакустическая ячейка; 5 – окошко; 6 – образец; 7 – микрофон; 8 – синхронизирующий усилитель; 9 – усилитель мощности

Примечание – Источник [14].

Авторами статьи рассматривается модель одномерной теплопередачи для описания изменения температуры в типичных условиях эксперимента, так как длина тепловой диффузии в газе и в исследуемом образце намного меньше, чем диаметр лазерного пучка. В этой работе предполагается, что источником света является синусоидально модулированный монохроматический лазерный пучок с длиной волны L , падающий через не поглощающий газ на многослойный образец с интенсивностью $I = I_0 (1 + \cos \omega t) : 2$, где ω – угловая частота падающего света. Данная фотоакустическая модель может быть применима и для описания однослойного образца, имеющего неоднородные тепловые или оптические свойства. Для этого слой неоднородной структуры представляется в виде системы тонких однородных плоских слоев, как это показано на рисунке 4.

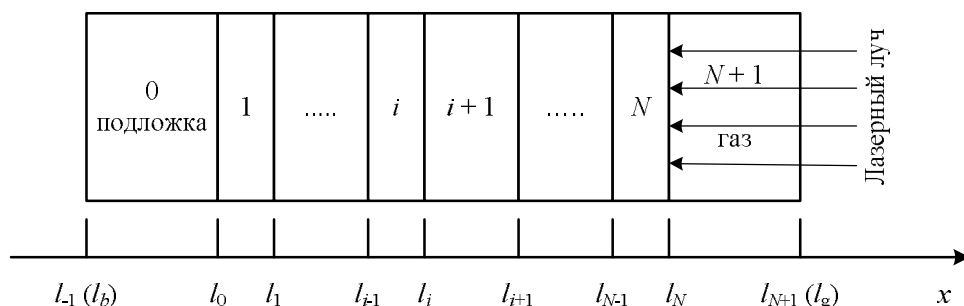


Рисунок 4 – **Модель многослойной среды, описанная в работе Х. Ху и К. Ванга**

С другой стороны, в системе, состоящей из тонких пленок, могут рассматриваться не все слои, если тепло проникает не на всю длину исследуемого материала. Авторами статьи показано, что выражение для амплитуды фотоакустического сигнала можно упростить, если не учитывать все слои, расположенные после первого термически толстого слоя. Полученная формула ФА сигнала основана на предположении о равномерном лазерном облучении исследуемого образца, тем не менее, она также может быть использована для случая произвольного распределения энергии лазерного излучения. Это возможно, так как фотоакустический отклик не зависит от распределения энергии падающего лазерного луча до тех пор, пока термическая диффузия в образце или газе не превышает длины ячейки, заполненной газом.

Фотоакустический метод применен в нескольких работах красителей в составах пищевых продуктов [15; 16]. Показано, что метод фотоакустической спектроскопии может применяться для определения выбранных красителей в коммерческих пищевых продуктах с некоторыми преимуществами: ФА метод уменьшает количество этапов анализа, является экологически безопасным методом с меньшими химическими отходами, для фотоакустического метода требуется минимальное количество образца, а также неразрушает исследуемый образец.

Также построена модель определения теплофизических характеристик пищевых продуктов методом лазерной фотоакустической спектроскопии для случая газомикрофонной регистрации результирующего сигнала. Предложен способ определения коэффициента теплопроводности и удельной теплоемкости яблочно-пектинового пюре облучаемого бесселевым световым пучком [17].

В заключение отметим, что ФАС имеет ряд существенных достоинств по сравнению с другими способами исследования характеристик материалов. Это единственный надежный метод получения спектров непрозрачных твердых веществ, который благодаря высокой чувствительности можно использовать для измерения поглощения веществ с очень малой оптической плотностью. Весьма существенно, что помехи от рассеянного излучения в данном случае минимальны, так как на амплитуду ФА сигнала влияет лишь то излучение, которое поглощается исследуемым образцом.

Список использованной литературы

1. **Rosencwaig, A.** Photoacoustic spectroscopy of solids / A. Rosencwaig // Optics Communications. – 1973. – Vol. 7. – № 4. – P. 305–308.
2. **Rosencwaig, A.** Theory of photoacoustic effect with solids / A. Rosencwaig, A. Gersho // Journal of Applied Physics. – 1976. – Vol. 47. – № 1. – P. 64–69.
3. **Michaels, J. E.** Thermal impact – the mechanical response of solids to extreme electromagnetic radiation / J. E. Michaels // Planetary and Space Science. – 1961. – Vol. 7. – P. 427–433.
4. **White, R. M.** Generation of elastic waves by transient surface heating / R. M. White // Journal of Applied Physics. – 1963. – Vol. 34. – № 12. – P. 3559–3567.
5. **Rosencwaig, A.** Theoretical aspects of photoacoustic spectroscopy / A. Rosencwaig // Journal of Applied Physics. – 1978. – Vol. 45. – № 5. – P. 2905–2910.
6. **Rosencwaig, A.** Photoacoustic spectroscopy of biological materials / A. Rosencwaig // Science. – 1973. – Vol. 181. – P. 657–658.
7. **Rosencwaig, A.** Photoacoustic spectroscopy. New tool for investigation of solids / A. Rosencwaig // Analytical Chemistry. – 1975. – Vol. 47. – № 6. – P. 592A–604A.
8. **Rosencwaig, A.** Photoacoustic spectroscopy of solids / A. Rosencwaig // Physics Today. – 1975. – Vol. 28. – № 9. – P. 23–30.
9. **McDonald, F. A.** Generalized theory of photoacoustic effect / F. A. McDonald, G. S. Wetsel // Journal of Applied Physics. – 1978. – Vol. 49. – № 4. – P. 2313–2322.
10. **McDonald, F. A.** Three dimensional photoacoustic theory and composite piston model / F. A. McDonald // J. Photoacoustics – 1982. – Vol. 1. – № 3. – P. 171–180.
11. **Фокин, А. В.** Обобщенные модели фотоакустического эффекта / А. В. Фокин // Акустический журнал. – 1995. – Т. 41. – № 2. – С. 314–322.
12. **Mandelis, A.** Photoacoustic spectroscopy of thin SiO₂ Films grown on (100) Crystalline Si Substrates / A. Mandelis, E. Siu, S. Ho // Applied Physics A. – 1984. – Vol. A33. – № 3. – P. 153–159.
13. **Opsal, J.** Thermal wave depth profiling: theory / J. Opsal, A. Rosencwaig // Journal of Applied Physics. – 1982. – Vol. 53. – № 6. – P. 4240–4246.
14. **Hu, H.** Generalized theory of the photoacoustic effect in a multilayer material / H. Hu, X. Wang, X. Xu // Journal of Applied Physics. – 1999. – Vol. 86. – № 7. – P. 3953–3958.
15. **Photoacoustic** spectroscopy as a tool for determination of food dyes: comparison with first derivative spectrophotometry / T. M. Coelho [et al.] // Talanta. – 2010. – V. 81. – № 1. – P. 202–207.
16. **Determination** of sunset yellow in multi-vitamin tablets by photoacoustic spectroscopy and a comparison with alternative methods / D. Ottó [et al.] // Food additives and contaminants. – 2005. – V. 22. – № 6. – P. 503–507.
17. **Митюрин, Г. С.** Определение теплофизических характеристик пищевых продуктов фотоакустическим методом / Г. С. Митюрин, А. Е. Жидкова // Потребительская кооперация. – 2015. – № 4. – С. 68–72.